

10/500106

T/JP02/13493

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

25.12.02

10 Rec'd 7011

25 JUN 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2001年12月27日

REC'D 03 MAR 2003

WIPO

PCT

出 願 番 号
Application Number:

特願2001-397958

[ST.10/C]:

[JP2001-397958]

出 願 人
Applicant(s):

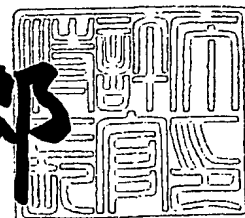
ダイハツ工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月12日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3005936

【書類名】 特許願

【整理番号】 101166

【提出日】 平成13年12月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/10

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府池田市桃園2丁目1番1号 ダイハツ工業株式会社
社内

【氏名】 田中 裕久

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府池田市桃園2丁目1番1号 ダイハツ工業株式会社
社内

【氏名】 山田 浩次

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府池田市桃園2丁目1番1号 ダイハツ工業株式会社
社内

【氏名】 朝澤 浩一郎

【特許出願人】

【識別番号】 000002967

【氏名又は名称】 ダイハツ工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100103517

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡本 寛之

【電話番号】 06-4706-1366

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 045702

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燃料側電極と酸素側電極との間にプロトン移動媒体が介在されている燃料電池セルを備え、

前記燃料側電極には、少なくとも水素および窒素を含有する化合物を含む燃料が、直接供給されるように構成されていることを特徴とする、燃料電池。

【請求項 2】 前記化合物の炭素数が、3 以下であることを特徴とする、請求項 1 に記載の燃料電池。

【請求項 3】 前記プロトン移動媒体が、固体であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の燃料電池。

【請求項 4】 前記燃料が、炭素を含まない化合物および水からなることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池、詳しくは、燃料を燃料側電極に直接供給する直接燃料供給型燃料電池に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

現在まで、燃料電池としては、アルカリ型（AFC）、固体高分子型（PEFC）、リン酸型（PAFC）、熔融炭酸塩型（MCFC）、固体電解質型（SOFC）などの各種のものが知られている。

【0 0 0 3】

これらの燃料電池のうち、アルカリ型燃料電池および固体高分子型燃料電池は、比較的低温で運転することができ、各種用途での使用が検討されている。

【0 0 0 4】

アルカリ型燃料電池は、例えば、アンモニアやヒドラジンなどを燃料として、濃厚 KOH 溶液において OH⁻ を移動させることにより、起電力を発生させるも

のであるが、濃厚KOH溶液の取扱の不便性や腐食性の観点から実用的でなく、現在での開発はあまり進められていない。

【0005】

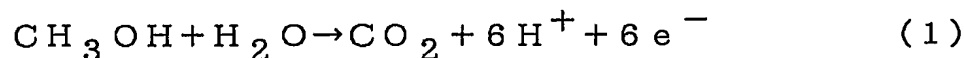
一方、固体高分子型燃料電池は、通常、固体高分子膜を挟んで、燃料側電極および酸素側電極が対向配置されており、燃料側電極に水素を供給するとともに酸素側電極に空気を供給することにより、水素からプロトン H^+ および電子 e^- を生成させて、そのプロトン H^+ が固体高分子膜を通過して酸素側電極に移動されるとともに、電子 e^- が外部回路を通過して酸素側電極に移動され、酸素側電極において、これらが酸素と反応して水を生成し、その結果、電気化学的反応によって起電力を生じさせるものであって、例えば、自動車用途などにおいて、盛んに開発が進められている。

【0006】

また、このような固体高分子型燃料電池では、燃料である水素として、実用的には、高圧水素または液化水素が用いられるが、高圧水素は航続距離が短く、液体水素はボイルオフによるロスの問題があることなどから、例えば、燃料としてメタノールを用いて、そのメタノールを改質することによって得られる水素を、燃料側電極に供給することが提案されている。しかし、メタノールを改質するには、高温の改質器が必要とされ、また、多量のCOを発生するので、CO除去器などの付帯装置も必要となるために、システムが複雑となって、スペースおよびコストなどの観点において、実用的には不向きとされている。

【0007】

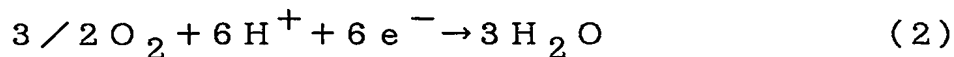
そこで、近年、メタノールを、直接、燃料側電極に供給する直接メタノール型燃料電池(DMFC)の開発が進められている。この直接メタノール型燃料電池では、燃料側電極にメタノール水溶液を直接供給し、燃料側電極において、触媒により、下記式(1)の反応を促し、



また、酸素側電極に空気を供給して、上記式(1)により生成し、固体高分子膜を通過したプロトン H^+ および外部回路を通過した電子 e^- を、酸素側電極において、下記式(2)に示すように、酸素と反応させて水を生成させ、その結果

、電気化学的反応によって、起電力を生じさせるものである。

【0008】



このような直接メタノール型燃料電池では、改質器およびCO除去器などの付帯装置が不要となり、燃料電池の小型軽量化およびコストの低減化を図ることができる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、直接メタノール型燃料電池では、燃料側電極において、触媒反応によって副生するCOが、触媒を被毒して発電効率の向上が図れず、また、不回避的にCO₂が生成するするため、地球温暖化などの観点から環境負荷を生じさせるという不具合を有している。

【0010】

本発明は、このような事情に鑑みなされたものであり、その目的とするところは、簡易な構成によって、燃料を直接供給でき、しかも、良好に発電することのできる、燃料電池を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明の燃料電池は、燃料側電極と酸素側電極との間にプロトン移動媒体が介在されている燃料電池セルを備え、前記燃料側電極には、少なくとも水素および窒素を含有する化合物を含む燃料が、直接供給されるように構成されていることを特徴としている。

【0012】

また、本発明の燃料電池では、前記化合物の炭素数が、3以下であることが好ましい。

【0013】

また、本発明の燃料電池では、前記プロトン移動媒体が、固体であることが好ましい。

【0014】

また、本発明の燃料電池では、前記燃料が、炭素を含まない化合物および水からなることが好ましい。

【0015】

【発明の実施の形態】

図1は、本発明の燃料電池の一実施形態を示す概略構成図である。図1において、この燃料電池1は、燃料電池セルSを備えており、燃料電池セルSは、燃料側電極2、酸素側電極3およびプロトン移動媒体4を備え、燃料側電極2および酸素側電極3が、それらの間にプロトン移動媒体4を介在させた状態で、対向配置されている。

【0016】

燃料側電極2は、特に限定されないが、例えば、触媒が担持されるカーボンなどからなる多孔質電極として形成されており、プロトン移動媒体4の一方の面に対向接触されている。

【0017】

触媒は、後述する燃料からプロトン H^+ および電子 e^- を生成させる触媒作用を有するものであれば、特に制限されないが、例えば、白金族元素(Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt)、鉄族元素(Fe、Co、Ni)などの周期表第VIII族元素や、例えば、Cu、Ag、Auなどの周期表第Ib族元素など、さらにはこれらの組み合わせなどが用いられる。好ましくは、Pt、Pd、Niが用いられる。また、燃料の種類によってCOが副生する場合には、これらとともに、Ruを用いれば、触媒の被毒を防止することができる。そして、これらの触媒は、多孔質電極に公知の方法によって担持されている。触媒の担持量は、例えば、 $0.1 \sim 5.0 \text{ mg/cm}^2$ 、好ましくは、 $0.1 \sim 1.0 \text{ mg/cm}^2$ である。

【0018】

また、酸素側電極3も、特に限定されないが、例えば、上記と同様に、触媒が担持される多孔質電極として形成されており、プロトン移動媒体4の他方の面に対向接触されている。なお、酸素側電極3における触媒の担持量は、例えば、 $0.1 \sim 5.0 \text{ mg/cm}^2$ 、好ましくは、 $0.1 \sim 1.0 \text{ mg/cm}^2$ である。

【0019】

なお、この酸素側電極3では、後述するように、供給される酸素と、プロトン移動媒体4を通過したプロトン H^+ および外部回路13を通過した電子 e^- とを反応させて、水を生成させる。

【0020】

プロトン移動媒体4は、燃料から生成されるプロトン H^+ を移動させることができる媒体であれば、特に限定されないが、例えば、固体高分子膜、ゼオライト、セラミックス、ガラスなどの固体であることが好ましく、より具体的には、固体高分子膜であることが好ましい。プロトン移動媒体4を固体とすることで、燃料を、燃料側電極2から酸素側電極3に移動させにくくすることができる。

【0021】

固体高分子膜としては、例えば、パーフルオロスルホン酸膜（例えば、Nafion、DuPont社）などのプロトン導電性のイオン交換膜などが用いられる。また、固体高分子膜のセルサイズは、その目的および用途などによって適宜選択され、また、その膜厚は、例えば、10～500 μm 、好ましくは、20～200 μm である。

【0022】

また、燃料電池セルSは、さらに、燃料供給部材5および酸素供給部材6を備えている。燃料供給部材5は、ガス不透過の導電性部材からなり、その一方の面が、燃料側電極2に対向接触されている。そして、この燃料供給部材5には、燃料側電極2の全体に燃料を接触させるための燃料側流路7が形成されている。なお、この燃料側流路7は、その上流側端部および下流側端部に、燃料供給部材5を貫通する供給口8および排出口9がそれぞれ連続して形成されている。

【0023】

また、酸素供給部材6も、燃料供給部材5と同様に、ガス不透過の導電性部材からなり、その一方の面が、酸素側電極3に対向接触されている。そして、この酸素供給部材6にも、酸素側電極3の全体に酸素（空気）を接触させるための酸素側流路10が形成されている。なお、この酸素側流路10にも、その上流側端部および下流側端部に、酸素供給部材6を貫通する供給口11および排出口12

がそれぞれ連続して形成されている。

【0024】

なお、このような燃料電池セルSは、直接メタノール型燃料電池の単セルと基本的には同一構成でよく、言い換えると、この燃料電池セルSは、直接メタノール型燃料電池の公知の単セルを用いることができる。

【0025】

そして、この燃料電池1は、実際には、直接メタノール型燃料電池と同様に、上記した燃料電池セルSが、複数積層されるスタック構造として形成される。そのため、燃料供給部材5および酸素供給部材6は、実際には、両面に燃料側流路7および酸素側流路10が形成されるセパレータとして構成される。すなわち、この燃料電池1は、直接メタノール型燃料電池として公知のものを、そのまま用いることができる。

【0026】

なお、後述する実施例においては、この燃料電池セルSの燃料供給部材5と酸素供給部材6とを外部回路13によって接続し、その外部回路13に電圧計14を介在させて、発生する電圧を計測するようにしている。

【0027】

そして、本発明においては、少なくとも水素および窒素を含有する化合物（以下、燃料化合物とする。）を含む燃料が、改質などを經由することなく、直接供給される。

【0028】

この燃料化合物において、炭素数は3以下であることが好ましく、水素は窒素に直接結合していることが好ましく、窒素-窒素結合のある方が好ましく、また、炭素-炭素結合のない方が好ましい。また、炭素の数はできる限り少ない（できればゼロである）方が好ましい。

【0029】

水素が窒素に直接結合していると、プロトン H^+ を容易に生成させて効率良く発電できる場合があり、また、窒素-窒素結合があると、触媒反応により容易に窒素(N_2)を生成して、触媒被毒を防止できる場合がある。また、炭素-炭素

結合があると、分解しにくく、触媒被毒を生じさせる場合があり、また、炭素の数が多いと、COおよびCO₂がより多く生成して、触媒被毒の原因となり、また、環境負荷の観点から好ましくない。

【0030】

なお、このような燃料化合物には、その性能を阻害しない範囲において、酸素原子、イオウ原子などを含んでいてよく、より具体的には、カルボニル基、水酸基、水和物、スルホン酸基あるいは硫酸塩などとして、含まれていてもよい。

【0031】

このような観点から、本発明において燃料化合物としては、具体的には、例えば、ヒドラジン (NH₂NH₂)、水加ヒドラジン (NH₂NH₂・H₂O)、炭酸ヒドラジン ((NH₂NH₂)₂CO₂)、硫酸ヒドラジン (NH₂NH₂・H₂SO₄)、モノメチルヒドラジン (CH₃NHNH₂)、ジメチルヒドラジン ((CH₃)₂NNH₂、CH₃NHNHCH₃)、カルボンヒドラジド ((NHNH₂)₂CO) などのヒドラジン類、例えば、尿素 (NH₂CONH₂)、例えば、アンモニア (NH₃)、例えば、イミダゾール、1, 3, 5-トリアジン、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールなどの複素環類、例えば、ヒドロキシルアミン (NH₂OH)、硫酸ヒドロキシルアミン (NH₂OH・H₂SO₄) などのヒドロキシルアミン類などが用いられる。このような燃料化合物は、単独または2種類以上組み合わせ用いることができる。好ましくは、ヒドラジン類およびアンモニアが用いられる。

【0032】

そして、燃料は、燃料化合物をそのまま用いてもよいが、燃料化合物を、例えば、水および／またはアルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールなどの低級アルコールなど）などの溶液として用いることができる。この場合、溶液中の燃料化合物の濃度は、燃料化合物の種類によっても異なるが、例えば、1～90重量%、好ましくは、1～30重量%である。

【0033】

なお、燃料を、燃料化合物のメタノール溶液または水／メタノール溶液として調製すれば、この燃料電池セルSを、メタノール型燃料電池の単セルと同一構成

として構成できることから、燃料化合物からのプロトン H^+ および電子 e^- の生成に加えて、メタノールからもプロトン H^+ および電子 e^- を生成させて、起電力を生じさせることができる。

【0034】

また、燃料を、燃料化合物の水／メタノール溶液として調製する場合には、溶液中の水の濃度を、1～98重量%、好ましくは、60～97重量%とし、アルコールの濃度を、1～30重量%、好ましくは、2～10重量%とすることが好ましい。

【0035】

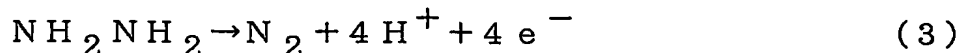
さらに、燃料は、上記した燃料化合物をガス（例えば、水蒸気）として用いることができる。

【0036】

そして、酸素供給部材6の酸素側流路10に酸素（空気）を供給しつつ、燃料供給部材5の燃料側流路7に上記した燃料を供給すれば、燃料に含まれる燃料化合物が、燃料側電極2と接触して、水素、窒素（燃料化合物の種類によっては、 CO 、 CO_2 などを同時に生成する場合がある。）に分解され、水素からプロトン H^+ および電子 e^- が生成され、プロトン H^+ がプロトン移動媒体4を通過して酸素側電極3に移動されるとともに、電子 e^- が外部回路13を通過して酸素側電極3に移動され、酸素側電極3において、酸素と反応して水を生成し、電気化学的反応によって、起電力が発生する。

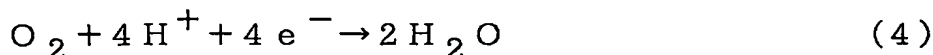
【0037】

より具体的には、例えば、燃料化合物としてヒドラジンを用いた場合には、燃料側電極2において、触媒により、下記式（3）の反応が促され、



また、酸素側電極3においては、上記式（3）により生成し、プロトン移動媒体4を通過したプロトン H^+ および外部回路13を通過した電子 e^- を、下記式（4）に示すように、酸素と反応させて水を生成させ、その結果、電気化学的反応によって、起電力が発生する。

【0038】



このように、燃料化合物としてヒドラジンをを用いた場合には、ヒドラジンの有する水素－窒素結合および窒素－窒素結合により、触媒反応によって容易に窒素 (N_2) およびプロトン H^+ を生成させて、触媒被毒を防止しつつ、効率良く発電することができる。しかも、ヒドラジンは、炭素を含まないため、燃料側電極 2 においては N_2 のみが生成され、 CO および CO_2 の生成がなく、触媒の被毒がないので耐久性の向上を図ることができ、さらには、実質的なゼロエミッションを実現することができる。

【0039】

なお、上記した燃料化合物のうち、炭素を含まない化合物、すなわち、ヒドラジン (NH_2NH_2)、水加ヒドラジン ($\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、硫酸ヒドラジン ($\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$)、アンモニア (NH_3)、ヒドロキシルアミン (NH_2OH)、硫酸ヒドロキシルアミン ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) などは、より具体的には、水（水溶液または水蒸気）を用いて燃料として調製すれば、上記したヒドラジンの反応のように、 CO および CO_2 の生成がないため、触媒の被毒がないので耐久性の向上を図ることができ、実質的なゼロエミッションを実現することができる。

【0040】

一方、炭素を含む化合物、すなわち、炭酸ヒドラジン ($(\text{NH}_2\text{NH}_2)_2\text{CO}_2$)、モノメチルヒドラジン (CH_3NHNH_2)、ジメチルヒドラジン ($(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NHNHCH}_3$)、カルボンヒドラジド ($(\text{NHNH}_2)_2\text{CO}$)、尿素 (NH_2CONH_2)、イミダゾール、1, 3, 5-トリアジン、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールなどであっても、触媒の被毒および環境負荷を低減でき、また、効率良く発電できる場合がある。

【0041】

そのため、供給する燃料において、これら燃料化合物の選択、および、それらの水溶液、アルコール溶液あるいはアルコール／水溶液、さらにはガスとしての調製については、その目的および用途、燃料の取扱性および貯蔵性、さらには、インフラストラクチャー（例えば、燃料供給施設など）などを考慮して、適宜選

定すればよい。

【0042】

また、この燃料電池1の運転条件は、実用上、直接メタノール型燃料電池と同条件でよく、特に限定されないが、例えば、燃料側電極2側の加圧が200 kPa以下、好ましくは、50～100 kPaであり、酸素側電極3側の加圧が200 kPa以下、好ましくは、50～150 kPaであり、燃料電池セルSの温度が40～120℃、好ましくは、60～100℃として設定される。

【0043】

【実施例】

上記した燃料電池セルSを備える燃料電池1と同一構成の装置を用いて、下記に示す燃料を、下記の条件で、燃料側流路7の供給口8からポンプ（実施例1～4）または注射器（実施例5）によって供給するとともに、酸素側流路10の供給口11に、酸素ポンプ（実施例1～4）から酸素またはコンプレッサから空気（実施例5）を供給して、電圧計14により、発生電圧を測定した。

【0044】

なお、具体的な装置仕様は下記の通りである。

【0045】

燃料電池型式	: 固体高分子型
セルサイズ	: 38 mm ϕ (11 cm ²)
セル数	: 1 (単セル)
膜厚	: 30 μ m
燃料側電極	: Pt 担持 (担持量 0.5 mg/cm ²)
酸素側電極	: Pt 担持 (担持量 0.4 mg/cm ²)

実施例1（ヒドラジン水溶液：濃度との関係）

燃料として、1重量%ヒドラジン水溶液、5重量%ヒドラジン水溶液、10重量%ヒドラジン水溶液、20重量%ヒドラジン水溶液をそれぞれ調製し、下記の測定条件にて、発生電圧を測定した。その結果を図2に示す。

【0046】

燃料側電極加圧 : 100 kPa

燃料側電極供給量 : 3 mL/min
酸素側電極加圧 : 100 kPa
酸素側電極供給量 : 47 mL/min
セル温度 : 80℃
電流値 : 0 mA

実施例 2 (ヒドラジン水溶液 : 温度との関係)

燃料として 5 重量% ヒドラジン水溶液を調製し、セル温度を 40～100℃まで、5℃または 10℃毎に変更した時の発生電圧を測定した。その結果を図 3 に示す。なお、その他の測定条件は、実施例 1 と同様である。

【0047】

実施例 3 (ヒドラジン水溶液 : 圧力との関係)

燃料として 5 重量% ヒドラジン水溶液を調製し、燃料側電極加圧および酸素側電極加圧を、ともに、0 kPa、50 kPa、100 kPa に変更した時の発生電圧を測定した。その結果を図 4 に示す。なお、その他の測定条件は、実施例 1 と同様である。

【0048】

実施例 4 (ヒドラジン-メタノール/水溶液 : 濃度との関係)

燃料として、5 重量% ヒドラジンおよび 5 重量% メタノールを含む水溶液、10 重量% ヒドラジンおよび 5 重量% メタノールを含む水溶液をそれぞれ調製し、発生電圧を測定した。その結果を図 5 に示す。なお、その他の測定条件は、実施例 1 と同様である。また、この測定においては、ヒドラジンを含まない 5 重量% メタノール水溶液の発生電圧も測定し、その結果を図 5 に併記した。

【0049】

実施例 5 (アンモニア水溶液 : 濃度との関係)

燃料として、2.8 重量% アンモニア水溶液、7 重量% アンモニア水溶液をそれぞれ調製し、下記の測定条件にて、発生電圧を測定した。その結果を図 6 に示す。

【0050】

燃料側電極加圧 : なし

燃料側電極供給量 : 1 mL/min
酸素側電極加圧 : なし
酸素側電極供給量 : 20 mL/min (空気)
セル温度 : 80℃
電流値 : 0 mA

【発明の効果】

以上述べたように、本発明の燃料電池によれば、少なくとも水素および窒素を含有する化合物を含む燃料が、直接供給されるので、簡易な構成によって、効率の良い発電を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の燃料電池の一実施形態（単セル構造）を示す概略構成図である。

【図2】

ヒドラジン水溶液の濃度と発生電圧との関係を示す相関図である。

【図3】

ヒドラジン水溶液の温度と発生電圧との関係を示す相関図である。

【図4】

ヒドラジン水溶液の圧力と発生電圧との関係を示す相関図である。

【図5】

ヒドラジン-メタノール/水溶液中のヒドラジン濃度と発生電圧との関係を示す相関図である。

【図6】

アンモニア水溶液の濃度と発生電圧との関係を示す相関図である。

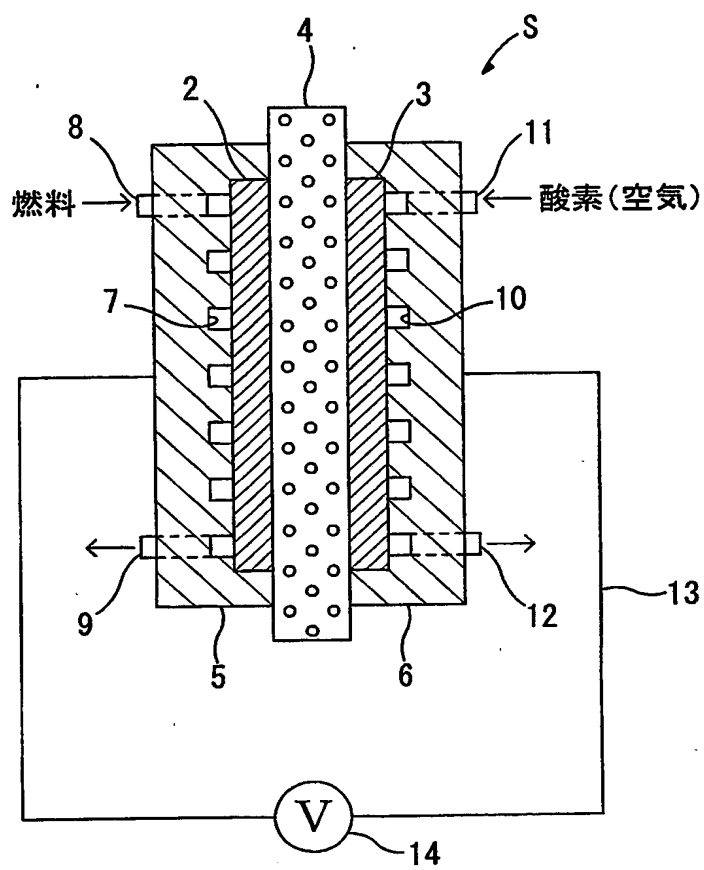
【符号の説明】

- 1 燃料電池
- 2 燃料側電極
- 3 酸素側電極
- 4 プロトン移動媒体
- S 燃料電池セル

【書類名】

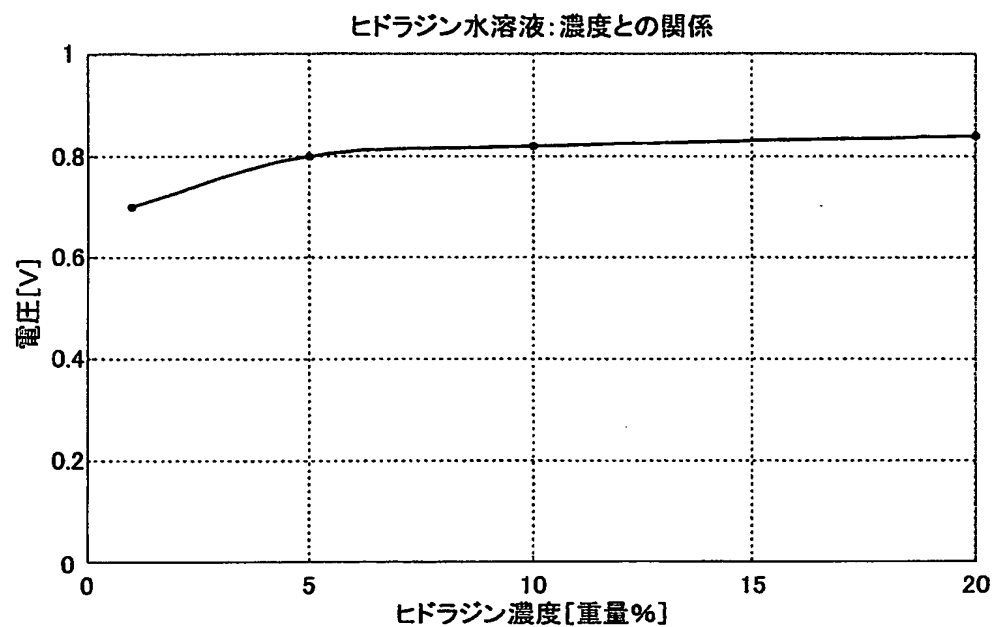
図面

【図1】

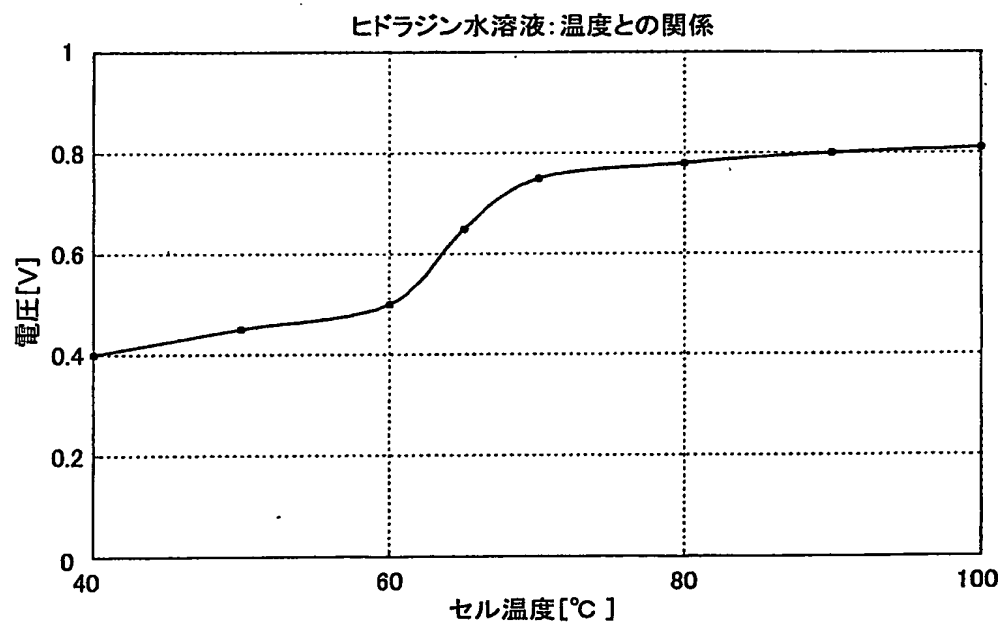


1

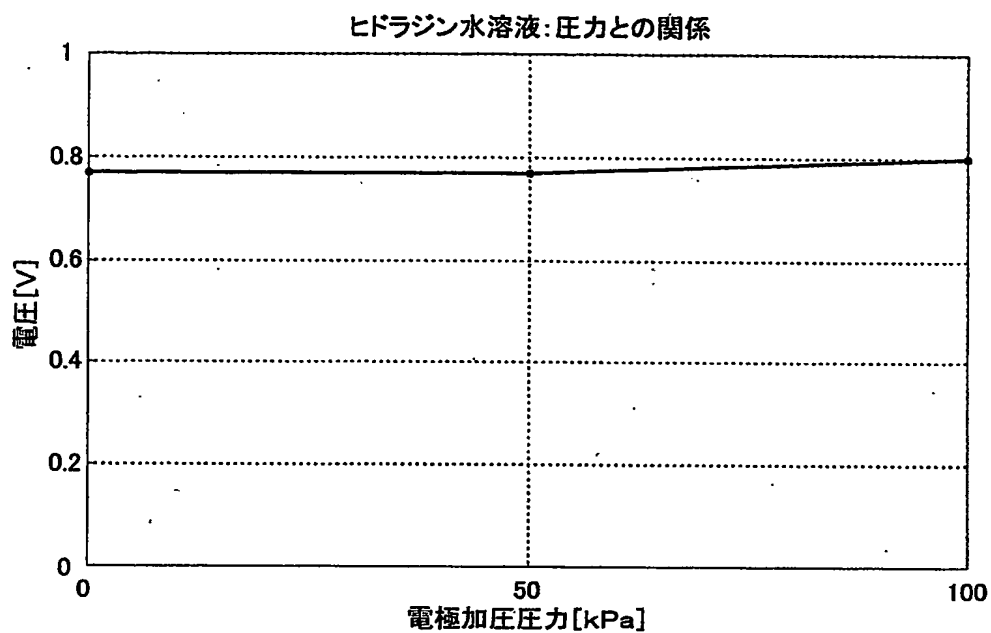
【図 2】



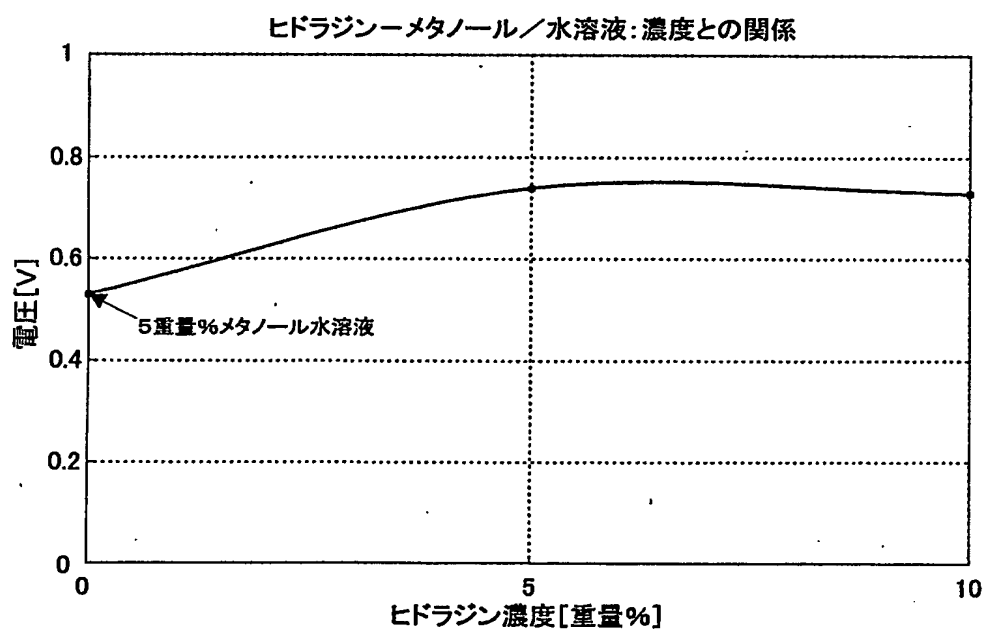
【図 3】



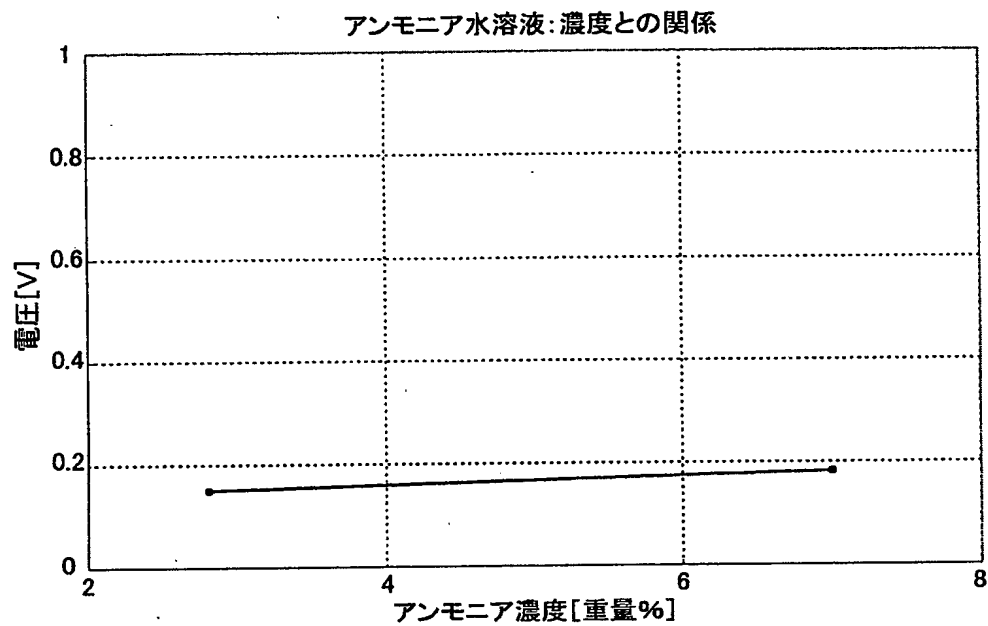
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 簡易な構成によって、燃料を直接供給でき、しかも、良好に発電することのできる、燃料電池を提供すること。

【解決手段】 燃料側電極 2 と酸素側電極 3 との間に、固体高分子膜などからなるプロトン移動媒体 4 を介在させることにより燃料電池セル S を構成し、燃料側電極 2 に、少なくとも水素および窒素を含有する化合物、例えば、ヒドラジンなどを含む燃料を直接供給する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002967]

1. 変更年月日	1990年 8月21日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府池田市ダイハツ町1番1号
氏 名	ダイハツ工業株式会社